Synthese und Konstitutionsbestimmung von Polychlorverbindungen der Butanreihe

Inaugural-Dissertation
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Rudolf Kloss
geboren zu Warnsdorf/Sudetenl.

Würzburg 1957

Die Dissertation ist in ihren wesentlichen Ergebnissen niedergelegt in

„Liebigs Annalen der Chemie", Band 612, Heft 1—3, Seite 1 unter dem Titel:

„Über Tetrachlor- und Pentachlor-butadiene-(1.3). Sterische Mesomeriehinderung bei Polychlor-polyenen III".

Dieser Sonderabdruck liegt vor.

Tag der mündl. Prüfung:
29. Juli 1957.

SONDERDRUCK AUS
JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

Sterische Mesomeriehinderung bei Polychlor-polyenen III

ÜBER TETRACHLOR- UND PENTACHLOR-BUTADIENE-(1.3)

von ALFRED ROEDIG und RUDOLF KLOSS

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

Liebigs Ann. Chem. **612**, 1–10 (1958)

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549803_0032

Sterische Mesomeriehinderung bei Polychlor-polyenen III

ÜBER TETRACHLOR- UND PENTACHLOR-BUTADIENE-(1.3)

von ALFRED ROEDIG und RUDOLF KLOSS

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

Eingegangen am 11. Oktober 1957

Es wird die Darstellung verschiedener Tetrachlor- und Pentachlorbutadiene-(1.3) beschrieben. Auf Grund der UV-Spektren und der stark voneinander abweichenden Exaltationen der Molrefraktion wird auf eine unterschiedliche sterische Mesomeriehinderung in diesen Verbindungen geschlossen.

In zwei früheren Mitteilungen dieser Reihe[1] haben wir an einigen Beispielen zeigen können, daß sich die Stellung einzelner H-Atome bei Polychlor-polyenen mitunter in einer sehr verschieden weitgehenden sterischen Hinderung der Mesomerie auswirkt. Wir fügen diesen Beobachtungen einige weitere an, die wir inzwischen an den Tetrachlor-butadienen I—IV und den Pentachlor-butadienen V und VI gemacht haben.

$CHCl=CCl-CCl=CHCl$ (I) $\quad CCl_2=CCl-CH=CHCl$ (II) $\quad CCl_2=CH-CCl=CHCl$ (III)

$CCl_2=CH-CH=CCl_2$ (IV) $\quad CCl_2=CCl-CH=CCl_2$ (V) $\quad CCl_2=CCl-CCl=CHCl$ (VI)

Da die Vergleichsverbindungen großenteils flüssig sind, sollten sich die angedeuteten Effekte nicht nur an Hand von UV-Spektren, sondern auch in sehr einfacher Weise durch die unterschiedliche Exaltation der Molrefraktion belegen lassen.

Um jede Unsicherheit in der Konstitution der verwendeten Verbindungen auszuschließen, haben wir die *Stellung der H-Atome*, unabhängig von der Synthese, mit Hilfe des früher beschriebenen Reduktionsverfahrens[2] festgelegt. Erwartungsgemäß ergaben I und IV beim Ein-

[1] II. Mitteilung: A. ROEDIG und K. KIEPERT, Chem. Ber. **88**, 733 (1955); I. Mitteilung: A. ROEDIG und K. KIEPERT, Liebigs Ann. Chem. **593**, 55 (1955).

[2] A. ROEDIG und A. KLING, Liebigs Ann. Chem. **580**, 20 (1953).

leiten der mit Zinkstaub in Alkohol entwickelten Gase in eine ILOSVAYsche Lösung das rote Kupfersalz des Diacetylens, während II, III und V die typische zeisiggelbe, aus dem Kupfersalz des Vinylacetylens bestehende Fällung lieferten. IV, das nur zu Butadien reduziert werden kann, erzeugte überhaupt keinen Niederschlag. Das analytisch ermittelte Verhältnis Cu:C entsprach in jedem Fall den theoretischen Werten.

1.4-Di-H-tetrachlor-butadien-(1.3) (I) ist schon vor etlichen Jahren aus technischem „Tri-Nachlauf" isoliert worden[3]. Da uns die Konstitution nicht absolut sicher erschien, haben wir die Darstellung aus α,β-Dichlor-acrylsäure (VII) vorgezogen und dabei nur das feste Isomere vom Schmp. 50° erhalten.

$$\underset{\text{VII}}{CHCl{=}CCl{-}COOH} \xrightarrow{SOCl_2} \underset{\text{VIII}}{CHCl{=}CCl{-}COCl} \xrightarrow{CH_2N_2} \underset{\text{IX}}{CHCl{=}CCl{-}CO{-}CHN_2}$$

$$\xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{X}}{CHCl{=}CCl{-}CO{-}CHCl_2} \xrightarrow{PCl_5} \underset{\text{XI}}{CHCl{=}CCl{-}CCl_2{-}CHCl_2} \xrightarrow{Al} \text{I}$$

Die Umsetzung des Säurechlorids VIII mit ätherischer Diazomethan-Lösung muß, um die Bildung leicht zersetzlicher Nebenprodukte zu vermeiden, bei −50° vorgenommen werden. Bei der Chlor-Behandlung des Diazoketons IX erhält man hauptsächlich harzige Produkte, was wohl mit der Angreifbarkeit der Dichlorvinyl-Gruppe zusammenhängt. Dieser Übelstand läßt sich mit Phenyljodidchlorid leicht vermeiden.

Das *Keton X* ist bereits nach einer anderen Methode dargestellt worden[4]. Diese schied jedoch für unsere Zwecke aus, da auch hier die Konstitution nicht genau festgelegt ist. Beide Ketone gaben mit Phenylhydrazin das gleiche 1-Phenyl-3-dichlormethyl-4-chlorpyrazol (Schmp. 56°)[5], so daß ihre Identität nunmehr gesichert erscheint.

Ausgangsmaterial für die Darstellung von *1.2-Di-H-tetrachlor-butadien* (II) und *1-H-Pentachlor-butadien* (VI) war das in einer analogen Synthese aus Trichlor-acrylsäurechlorid, Diazomethan und Chlor[6] oder durch reduzierende Dechlorierung von Perchlor-butanon[7] leicht zugängliche 1-H-Pentachlor-buten-(3)-on-(2) (XII):

$$\underset{\text{XII}}{CCl_2{=}CCl{-}CO{-}CHCl_2} \xrightarrow{LiAlH_4} \underset{\text{XIII}}{CCl_2{=}CCl{-}CHOH{-}CHCl_2}$$

$$\downarrow PCl_5 \qquad\qquad \downarrow PCl_5$$

$$\underset{\text{XV}}{CCl_2{=}CCl{-}CCl_2{-}CHCl_2} \xrightarrow{Al} \text{VI} \qquad \underset{\text{XIV}}{CCl_2{=}CCl{-}CHCl{-}CHCl_2} \xrightarrow{Al} \text{II}$$

Die einzelnen Reaktionsstufen bieten keinerlei Schwierigkeiten, so daß sich weitere Einzelheiten erübrigen.

---

[3] E. MÜLLER und F. HÜTHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 589 (1931).
[4] H. J. PRINS und H. G. HARING, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **73**, 487 (1954).
[5] A. ROEDIG und H.-J. BECKER, Liebigs Ann. Chem. **597**, 214 und zwar 226 (1956).
[6] A. ROEDIG und R. MAIER, Chem. Ber. **86**, 1467 (1953).
[7] A. ROEDIG und H.-J. BECKER, Chem. Ber. **89**, 906 (1956).

Das durch Dimerisation von Trichlor-äthylen erhältliche 1.3-Di-H-hexachlor-buten-(3)[8] läßt sich mit Aluminium mühelos zum *1.3-Di-H-tetrachlor-butadien* (III) dechlorieren, während die Dehydrochlorierung des in dem technischen „Tetra-Nachlauf" enthaltenen 1.2.3.4-Tetra-H-hexachlor-butans (Schmp. 107°) in der Hauptsache zum *2.3-Di-H-tetrachlor-butadien* (IV) führt.

Nach E. MÜLLER und F. HÜTHER[3] soll bei der letztgenannten Reaktion I entstehen, was nicht zutreffen kann, da die Verbindung, wie bereits erwähnt, nicht in ein Acetylen-Derivat überführbar ist. Die bevorzugte Bildung von IV erklärt sich dadurch, daß dieses im Gegensatz zu I sterisch nicht konjugationsbehindert und somit energieärmer ist (s. Abb. 1 und Tab. 1). Das Präparat enthält etwa 8% I, das durch Destillation nicht entfernbar ist und sich als solches zu erkennen gibt, wenn man durch Chlorierung einer Doppelbindung und nachfolgende Dehydrochlorierung ein H-Atom entfernt und das Isomerenverhältnis der so entstehenden Pentachlor-butadiene V und VI nach der Reduktion durch Bestimmung des Cu:C-Verhältnisses (1:3.84) festlegt.

Für die Gewinnung von *2-H-Pentachlor-butadien* (V) sind verschiedene Wege gangbar. In bezug auf die Konstitution völlig eindeutig ist die von dem bekannten Perchlor-butanol-(2)[9] ausgehende Reaktionsfolge:

$$\underset{\text{XVI}}{CCl_3{-}CCl_2{-}CHOH{-}CCl_3} \xrightarrow{PCl_5} \underset{\text{XVII}}{CCl_3{-}CCl_2{-}CHCl{-}CCl_3} \xrightarrow{Al} V$$

Einfacher ist die Verbindung in absolut reiner Form aus dem technischen „Tetra-Nachlauf" erhältlich. Dieser enthält eine Fraktion vom $Sdp._{11}$ 132.5–133°, welche die Zusammensetzung eines Heptachlor-butans besitzt, bei der Zn-Reduktion Vinylacetylen liefert und sich leicht zu V dehydrochlorieren läßt. Wahrscheinlich handelt es sich bei dem Heptachlor-butan um das von H. J. PRINS[10] aus 1.2-Dichlor-äthylen und Pentachlor-äthan dargestellte 1.2.4-Tri-H-Isomere XVIII.

Auch bei der technischen Druckdimerisation des Trichlor-äthylens[11] wird durch HCl-Abspaltung aus dem Hexachlor-buten XIX fast reines V gebildet[12]. Schließlich läßt sich IV zu XX chlorieren und weiter zu allerdings nicht ganz reinem V dehydrohalogenieren.

$\underset{\text{XVIII}}{CHCl_2{-}CHCl{-}CCl_2{-}CHCl_2}$ $\underset{\text{XIX}}{CHCl_2{-}CCl_2{-}CH{=}CCl_2}$ $\underset{\text{XX}}{CCl_3{-}CHCl{-}CH{=}CCl_2}$

8) C. E. FRANK und A. U. BLACKHAM, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3283 (1950).

9) M. GEIGER, E. USTERI und CH. GRÄNACHER, Helv. chim. Acta **34**, 1340 (1951).

10) Recueil Trav. chim. Pays-Bas **56**, 124 (1937).

11) Patente des Consortiums für Elektrochemische Industrie GmbH: Franz. Pat. 814423 v. 3. 12. 1936 [C. **1937** II, 3953]; Schweiz. Pat. 215655 v. 30. 9. 1939 [C. **1942** I, 2064]; Ital. Pat. 377536 v. 2. 10. 1939 [C. **1942** I, 2195]; Ital. Pat. 392469 v. 21. 6. 1941 (J. WIMMER) und Schweiz. Pat. 224117 v. 20. 6. 1941 [C. **1943** II, 868]; Holl. Pat. 54574 v. 20. 6. 1941 [C. **1944** II, 582].

12) A. ROEDIG und R. KLOSS, Chem. Ber. **90**, 2902 (1957).

A. N. NESMEYANOV, R. K. FREIDLINA und L. I. ZAKHARKIN[13] geben für ein aus 1.1.1.3.4.4-Hexachlor-4-brom-butan durch gleichzeitige HCl- und HBr-Abspaltung gewonnenes V den $Sdp._{3,5}$ 54–55° und $n_D^{20} = 1.6142$ an. Ein so hoher Brechungsindex ist vollkommen undenkbar. Offenbar war das Produkt noch bromhaltig.

Tabelle 1 enthält die aus experimentellen Daten nach der LORENZ-LORENTZ-Formel $MR = (n^2-1/n^2+2)\cdot M/d$ abgeleiteten und die aus der Summe von Bindungs- und Oktettrefraktionen[14] berechneten MR-Werte, die sich daraus ergebenden Exaltationen (E) der von uns dargestellten Tetrachlor- und Pentachlor-butadiene sowie deren λ_{max}-Werte der Lichtabsorptionskurven (Abb. 1). Zum Vergleich wurde Perchlorbutadien-(1.3) (XXI) aufgenommen, dessen Exaltation sich nach unseren Messungen etwas von dem bekannten Literaturwert (E = + 0.76)[15] unterscheidet.

Tabelle 1. Molrefraktionen und Maxima der Lichtabsorption von Polychlor-butadienen

Verbindung	n_D^{20}	d_4^{20}	MR gef.	MR ber.	E	λ_{max}***) [mμ]
I	1.5438 *)	1.4961 *)	40.48	39.21	+1.27	248
	—	—	40.57 **)		+1.36	
II	1.5722	1.5316	41.24	39.21	+2.03	260
III	1.5604	1.5210	40.82	39.21	+1.61	258
IV	1.5669	1.5094	41.52	39.21	+2.31	264.5
V	1.5627	1.6159	45.47	44.07	+1.40	264
VI	1.5516	1.6121	44.83	44.07	+0.76	250
XXI	1.5560	1.6810	49.87	48.94	+0.93	253

*) Werte bei 60° (nicht bei 20°)
**) Ermittelt an Lösungen verschiedener Konzentration nach der Methode von G. HEDESTRAND[16].
***) Die Spektren wurden mit dem BECKMAN-Quarz-Spektrophotometer DU in n-Heptan ($c = 4.5\cdot10^{-5}$ *m*) aufgenommen.

Wie Tabelle 1 und Abbildung 1 veranschaulichen, zeigen die isomeren Verbindungen, je nach Stellung der H-Atome, erhebliche *Abweichungen in der Molrefraktion und in der Lichtabsorption*, und zwar sowohl in der Lage der Absorptionsmaxima als auch im Gesamthabitus der Spektren. Diese Beobachtungen erklären sich zwanglos durch die an Kalottenmodellen nach STUART-BRIEGLEB[17] nachweisbare, stark unterschiedliche *sterische Konjugationshinderung* der Verbindungen.

Daneben werden sicher noch, wenn auch in geringerem Umfang, die verschiedenartigen Chromophorbeiträge endständiger und mittelständiger Chloratome[18] ihren Ausdruck finden.

---

[13] [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] **81**, 199 (1951) [C. A. **47**, 3789 (1953)]. Die Arbeit war uns im Original leider nicht zugänglich.

[14] K. FAJANS und C. A. KNORR, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 256 (1926); s. auch W. HÜCKEL, *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*, 6./7. Aufl., Bd. II, S. 163, Akadem. Verlagsges., Leipzig 1954.

[15] O. FRUHWIRTH, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1700 (1941).

[16] Z. physik. Chem., Abt. B **2**, 428 (1929).

[17] G. BRIEGLEB, Fortschr. chem. Forsch. **1**, 642 (1949/50).

[18] A. ROEDIG und E. KLAPPERT, Liebigs Ann. Chem. **605**, 132 (1957).

Da beide Effekte sich überlagern, ist eine quantitative Auswertung des Versuchsmaterials, d. h. ein direkter Vergleich zwischen dem am Kalottenmodell ablesbaren Ausmaß der sterischen Hinderung (Verdrehungswinkel φ der π-Elektronenebenen) und den experimentellen

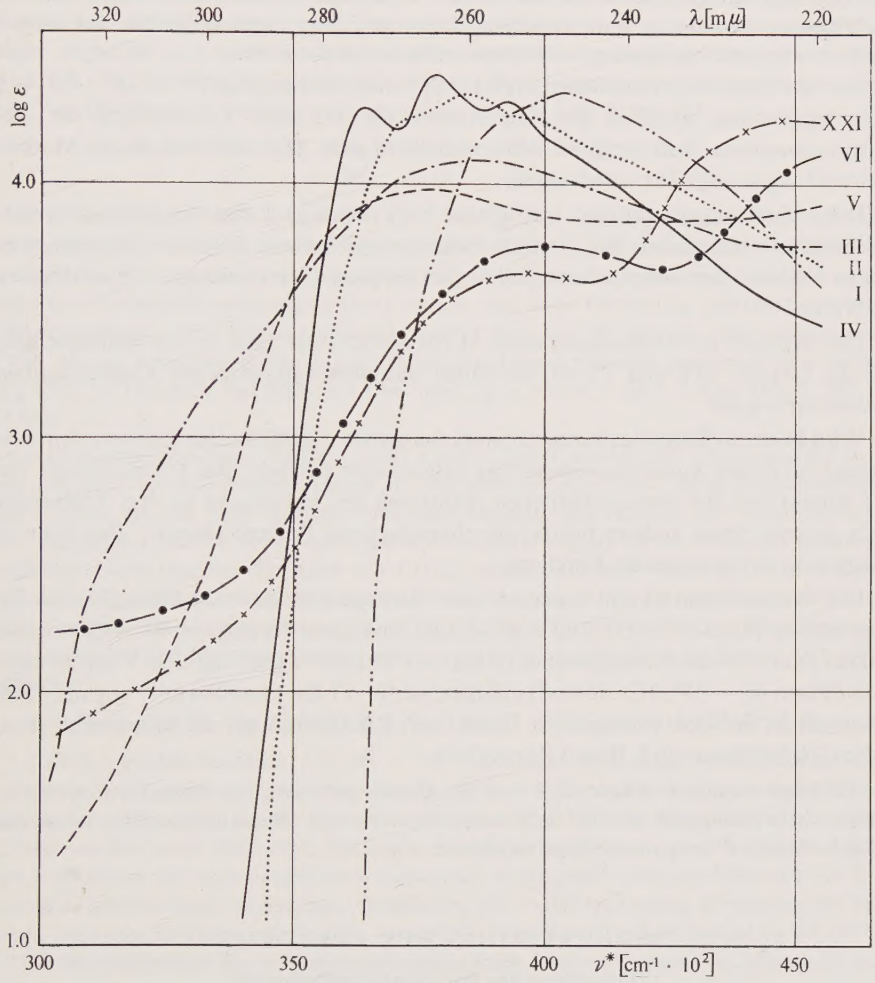

Abbildung 1
UV-Spektren der Tetrachlor- und Pentachlor-butadiene I—VI und des Perchlor-butadiens XXI in n-Heptan

Daten nicht gut möglich. Ein solcher wird aber mehr noch dadurch erschwert, daß bei den Verbindungen I, II, III und VI mit mehreren *cis-trans*-isomeren Formen zu rechnen ist, die zum Teil weitgehend in der sterischen Konjugationsbeeinflussung differieren. Weiterhin

dürfte es nicht ganz gleichgültig sein, ob die Mesomeriehinderung, wie es für einige der betrachteten Stoffe zutrifft, bei gleichem φ durch 2 Paare von Chloratomen oder nur durch 1 Paar hervorgerufen wird. Da sich die Wirkungssphären der Chloratome zur Ebnung der Molekel durchdringen müssen, ist der hierzu notwendige Energieaufwand im letzten Fall niedriger anzusetzen. — Wir verzichten angesichts dieser Schwierigkeiten auf weitere Diskussionen und begnügen uns mit einigen allgemeinen Hinweisen.

Bei den Tetrachlor-butadienen ergibt sich in der Reihenfolge IV → II → III → I eine regelmäßige *Abnahme der Exaltationen*, die mit einer Verschiebung der Absorptionsmaxima nach längeren Wellen konform geht. Dies läßt sich durch Modellbetrachtungen ungefähr vorhersagen.

Die Lichtabsorptionskurven von VI und XXI zeigen ganz den aus früheren Untersuchungen[1] bekannten, für sterisch mesomeriegehinderte Polychlor-polyene typischen Verlauf. Dementsprechend findet man bei diesen Verbindungen die niedrigsten E-Werte.

Der Wechsel im Bindungsort eines H-Atoms von der End- in die Mittelstellung (I→II, I→III, I→IV und VI→V) ist immer mit einer beträchtlichen *Konjugationszunahme* verbunden.

Wird in einem Polychlor-butadien auch das zweite mittelständige Cl-Atom durch H ersetzt, so ist die *Konjugationshinderung vollkommen behoben*. Das UV-Spektrum von IV stimmt mit der charakteristischen Auflösung des Maximums in drei Teilbanden sehr gut mit denen anderer normal durchkonjugierter Polyene überein. Der hohe E-Wert steht damit in bestem Einklang.

Der Vergleich von VI und V gestattet eine Aussage über den *räumlichen Bau von VI*, das eine *cis*-Form (φ = 25°, 2Cl störend) und eine *trans*-Form (φ = 40°, 4Cl störend) bilden kann. Da die Konjugationsstörung von VI nach V abklingt und V nur in einer Raumform (φ = 35°, 2Cl störend) existiert, ist für VI die *trans*-Form[19] anzunehmen. Dagegen ist aus den vorliegenden Daten kein Rückschluß auf die besonderen sterischen Verhältnisse von I, II und III möglich.

Die Arbeit wurde mit Mitteln des FONDS DER CHEMIE gefördert. Der Firma DYNAMIT A. G., Werk Rheinfelden, sind wir für die Überlassung von 1.2.3.4-Tetra-H-hexachlor-butan und „Tetra-Nachlauf" zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Polychlor-Verbindungen

α,β-Dichlorvinyl-diazomethyl-keton (IX). — Ein mit Rührer, Rückflußkühler und Thermometer versehener Dreihalskolben wird mit 1 *l* einer über KOH getrockneten ätherischen Lösung von ca. 0.66 Mol *Diazomethan* beschickt und die Innentemperatur durch Kühlung mit Aceton-Trockeneis auf −55° reguliert. Unter kräftigem Rühren läßt man alsdann eine

[19] *cis*- und *trans*- beziehen sich auf die relative Lage der Cl-Atome.

Lösung von 32 g (0.2 Mol) reinem *α,β-Dichlor-acrylsäure-chlorid*[20] in 50 ccm absol. Äther so langsam zutropfen, daß die Temperatur 50° nicht übersteigt, was $^1/_2$—$^3/_4$ Stde. in Anspruch nimmt. Ein Überschuß an Säurechlorid muß unter allen Umständen vermieden werden. Nach beendeter Zugabe wird unter Entfernung des Kältebades über Nacht weitergerührt und der Äther i. Vak. vorsichtig abgedampft. Die zurückbleibenden, leicht gelblichen Nadeln werden scharf abgesaugt und mehrmals mit eiskaltem Petroläther gewaschen. Rohausbeute 27 g (81.5% d. Th.). Mehrmalige Umkristallisation aus Petroläther und Vakuumsublimation bei 0.05 Torr (Badtemp. 40°) führen zu einem reinen Produkt vom Schmp. 53°.

$C_4H_2Cl_2N_2O$ (165.0) Ber. C 29.12 H 1.22 Cl 42.98 N 16.98
Gef. 29.13 1.23 43.09 17.30

1.4-Di-H-tetrachlor-buten-(1)-on-(3) (X). — 41.2 g (0.25 Mol) Diazoketon IX in 350 ccm trockenem CCl_4 werden unter Rühren portionsweise mit 69 g (0.25 Mol) *Phenyljodidchlorid* versetzt. Nach Zugabe der ersten Anteile wird auf 60° erwärmt, wobei die Reaktion unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung in Gang kommt und nach Entfernung des Heizbades von selbst weiterläuft. Zum Schluß erhitzt man noch 1 Stde. auf 60°, dampft das Lösungsmittel i. Vak. ab und trennt das Keton durch fraktionierte Destillation vom Jodbenzol. Man erhält 31 g (59% d. Th.) eines fast farblosen Öles vom Sdp.$_{11}$ 90—92°; $n_D^{20} = 1.5385$ (Lit.[4]: $n_D^{25} = 1.5300$).

1.4-Di-H-hexachlor-buten-(1) (XI). — 67 g (0.32 Mol) X werden auf 3 Bombenrohre verteilt mit der 1.5fachen molaren Menge an *Phosphorpentachlorid* (ca. 100 g) eingeschmolzen und 14 Stdn. auf 130—140° erhitzt. Nach dem Zersetzen mit Eis und verd. Schwefelsäure wird ausgeäthert und der Äther mehrmals mit $NaHCO_3$-Lösung bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Man trocknet den Äther mit $CaCl_2$, verjagt ihn i. Vak. und befreit den zurückbleibenden Kristallbrei durch Abpressen auf Ton von öligen Verunreinigungen. Ausbeute nach Umkristallisation aus Alkohol 61 g (72% d. Th.). Durch mehrmalige Reinigung aus verd. Methanol und Hochvakuumsublimation sind farblose Kristalle vom Schmp. 78.5—79° erhältlich.

$C_4H_2Cl_6$ (262.8) Ber. C 18.26 H 0.77 Cl 80.95 Gef. C 18.44 H 0.86 Cl 80.98

1.4-Di-H-tetrachlor-butadien-(1.3) (I). — 35.5 g XI werden in einem Dreihalskolben mit 6 g *Aluminium*-Spänen und 0.5 g wasserfreiem $AlCl_3$ in 200 ccm absol. Äther unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach einigen Minuten setzt eine heftige Reaktion ein, so daß das Heizbad entfernt werden muß. Nach dem Abklingen derselben erhitzt man weitere 4 Stunden. Nach dem Abfiltrieren von nicht umgesetztem Aluminium wird vorsichtig in eine Mischung von Eis und verd. Schwefelsäure eingetragen, ausgeäthert, mit $NaHCO_3$-Lösung gewaschen und der Äther, nach dem Trocknen mit Na_2SO_4, verdampft. Es bleiben 22 g Rohprodukt zurück (85% d. Th.). Bei mehrmaliger Hochvakuumsublimation fallen farblose Prismen vom Schmp. 52° an.

$C_4H_2Cl_4$ (191.9) Ber. C 25.04 H 1.04 Cl 73.92 Gef. C 24.94 H 1.36 Cl 73.46

1-H-Pentachlor-buten-(3)-ol-(2) (XIII). — 97 g (0.4 Mol) *1-H-Pentachlor-buten-(3)-on-(2)* (XII)[6,7] in 500 ccm absol. Äther werden in einem Dreihalskolben unter Rühren und Kühlen mit Eis-Kochsalz tropfenweise mit einer Suspension von 5.1 g (0.133 Mol) *Lithium-alanat*

[20] dargestellt nach H. J. Prins, J. prakt. Chem. **89**, 420 (1914).

in 200 ccm absol. Äther versetzt, so daß die Innentemperatur nicht über +5° steigt. Anschließend rührt man noch eine weitere Stde. und läßt dann über Nacht stehen. Nach dem Zersetzen mit einer Mischung aus Eis und verd. Schwefelsäure wird der Äther mehrmals mit Wasser und $NaHCO_3$-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und schließlich abdestilliert. Bei der Vakuumdestillation gehen nach kurzem Vorlauf 91 g vom Sdp.$_{13}$ 117–119°, $n_D^{20} = 1.5433$ über.

$C_4H_3Cl_5O$ (244.4) Ber. C 19.66 H 1.24 Cl 72.55 Gef. C 19.79 H 1.16 Cl 72.92

1.2-Di-H-hexachlor-buten-(3) (XIV). – 61.1 g XIII werden in einem offenen Kolben portionsweise mit der 1.5fachen Menge (78 g) *Phosphorpentachlorid* verrührt. Die Reaktion setzt sofort unter Selbsterwärmung und starker HCl-Entwicklung ein. Zur Vervollständigung wird noch 1½ Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß auf 160° erhitzt und nach dem Erkalten wie bei XI aufgearbeitet. Die Vakuumdestillation ergibt 55 g (84 % d. Th.) eines farblosen Öles vom Sdp.$_{11}$ 99.5–101°, $n_D^{20} = 1.5418$, $d_4^{20} = 1.6610$.

$C_4H_2Cl_6$ (262.8) Ber. C 18.26 H 0.77 Cl 80.95 Gef. C 18.28 H 0.94 Cl 81.06

1.2-Di-H-tetrachlor-butadien-(1.3) (II). – 33 g XIV in 150 ccm absol. Äther werden mit 5.4 g *Aluminium*-Spänen zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 0.5 g wasserfreiem $AlCl_3$ setzt die Reaktion ein und verläuft von selbst weiter. Zur Vervollständigung erhitzt man noch 4 Stdn. unter Rückfluß und arbeitet, wie für I angegeben, auf. Die Destillation liefert 19.2 g (80 % d. Th.) Rohprodukt vom Sdp.$_{11}$ 69–72°, das, weiter über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert, Sdp.$_{11}$ 70.5–71°, $n_D^{20} = 1.5722$, $d_4^{20} = 1.5316$ zeigt.

$C_4H_2Cl_4$ (191.9) Ber. C 25.04 H 1.04 Cl 73.92 Gef. C 25.02 H 1.42 Cl 73.20

1-H-Heptachlor-buten-(3) (XV). – 22 g *1-H-Pentachlor-buten-(3)-on-(2)* (XII)[6,7] werden mit 28.4 g *Phosphorpentachlorid* in einem Bombenrohr 18 Stdn. auf 180–185° erhitzt. Nach der wie für XI angegebenen Weiterverarbeitung liefert die Vakuumdestillation eine einheitlich siedende Fraktion vom Sdp.$_{12}$ 124.5–125.5°, $n_D^{20} = 1.5608$, $d_4^{20} = 1.7783$. Ausbeute 82.5 % der Theorie.

C_4HCl_7 (297.3) Ber. C 16.16 H 0.34 Cl 83.50 Gef. C 16.06 H 0.31 Cl 82.66

1-H-Pentachlor-butadien-(1.3) (VI). – 35.6 g XV in 110 ccm absol. Äther werden mit 5.4 g *Aluminium*-Spänen und 0.6 g $AlCl_3$ unter kräftigem Rühren 7 Stdn. zum Sieden erhitzt. Man arbeitet wie für I angegeben auf und erhält durch Vakuumdestillation 18 g (66 % d. Th.) Rohprodukt vom Sdp.$_{13}$ 79–82°. Nach 4 weiteren Destillationen ist das Produkt völlig rein: Sdp.$_{12}$ 78.5–79°, $n_D^{20} = 1.5516$; $d_4^{20} = 1.6121$.

C_4HCl_5 (226.3) Ber. C 21.22 H 0.44 Cl 78.33 Gef. C 21.26 H 0.62 Cl 78.03 77.95

1.3-Di-H-tetrachlor-butadien-(1.3) (III). – 88 g *1.3-Di-H-hexachlor-buten-(3)*[8] in 350 ccm absol. Äther erhitzt man unter Rühren mit 12 g *Aluminium*-Spänen zum Sieden, wobei die Reaktion gegebenenfalls durch Zusatz von 0.5 g $AlCl_3$ in Gang gebracht wird. Sobald dies geschehen ist, muß das Heizbad zeitweilig entfernt werden. Anschließend wird noch 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und wie bei I weitergearbeitet. Man erhält 38 g (69 % d. Th.) Rohprodukt vom Sdp.$_{12}$ 67–70°. Die reine Substanz hat nach mehrmaliger Fraktionierung Sdp.$_{12}$ 68–68.5°, $n_D^{20} = 1.5604$, $d_4^{20} = 1.5210$.

$C_4H_2Cl_4$ (191.9) Ber. C 25.04 H 1.04 Cl 73.92 Gef. C 25.23 H 1.22 Cl 73.83

2.3-Di-H-tetrachlor-butadien-(1.3) (IV). — 105.2 g reines *1.2.3.4-Tetra-H-hexachlor-butan* vom Schmp. 107° werden in 750 ccm Alkohol unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 53 g 89-proz. Kaliumhydroxyd in 250 ccm Alkohol und 250 ccm Wasser versetzt. Nach dem Stehenlassen über Nacht neutralisiert man, filtriert das Kaliumchlorid ab und gießt in Wasser ein. Das Öl wird in Äther aufgenommen, mit Na_2SO_4 getrocknet und der Destillation über eine VIGREUX-Kolonne unterworfen. Ausbeute 67 g (87 % d. Th.) Rohprodukt vom $Sdp._{12}$ 69.5—70°, $n_D^{20} = 1.5669$, $d_4^{20} = 1.5094$.

$C_4H_2Cl_4$ (191.9) Ber. C 25.04 H 1.04 Cl 73.92 Gef. C 24.86 H 1.44 Cl 74.07

Perchlor-butanol-(2) (XVI). — Die Vorschrift[9] wurde verbessert: Zu 312.2 g *Perchlor-butanon*[7] in 750 ccm absol. Äther werden unter Eis-Kochsalz-Kühlung und guter Rührung 11.4 g $LiAlH_4$, in 300 ccm absol. Äther suspendiert, so langsam zugetropft, daß die Temperatur —8° nicht übersteigt. Dies erfordert etwa 6 Stunden. Man läßt über Nacht stehen, zersetzt mit Eis und Schwefelsäure und äthert aus. Nach dem Waschen, Trocknen und Verdampfen des Äthers erhält man 289 g Rohprodukt, das nach der Hochvakuumdestillation ($Sdp._{0.3}$ 115—130°) zu einem Kristallbrei erstarrt. Ausbeute 211 g (68 % d. Th.) vom Schmp. 44° nach einmaliger Umkristallisation aus Petroläther.

2-H-Nonachlor-butan (XVII). — 113.6 g (0.4 Mol) XVI werden mit 122.4 g (0.6 Mol) *Phosphorpentachlorid* auf vier Bombenrohre verteilt, langsam auf 195° erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur belassen. Nach der wie für XI angegebenen Weiterverarbeitung erhält man 98 g Rohprodukt. Auf einen bei 70—98°/0.1 Torr übergehenden Vorlauf von 12 g folgen bei der Destillation 78 g XVII vom $Sdp._{0.01}$ 98—113°, welches, nach weiterer 4maliger Destillation, $Sdp._{0.01}$ 115°, $n_D^{20} = 1.5700$, $d_4^{20} = 1.8914$ besitzt.

C_4HCl_9 (368.2) Ber. C 13.05 H 0.27 Cl 86.68 Gef. C 13.23 H 0.35 Cl 86.42

2.3-Di-H-hexachlor-buten-(1) (XX). — Durch 19.2 g IV leitet man bei Raumtemperatur 4 Stdn. lang einen langsamen *Chlor*-Strom, wobei sich eine geringe Erwärmung bemerkbar macht. Nach Beseitigung des überschüssigen Chlors mittels Stickstoff wird i. Vak. destilliert. Man erhält 18.1 g (69 % d. Th.) rohes XX vom $Sdp._{11}$ 97—106°, das bei nochmaliger Destillation farblos bei 100—101°/11 Torr übergeht; $n_D^{20} = 1.5372$ (Lit.[3]: $n_D^{20} = 1.5331$; dort irrtümlich als 1.4-Di-H-hexachlor-buten-(2) bezeichnet).

1.2.4-Tri-H-heptachlor-butan (XVIII). — Ein aus Rückständen der Tetrachloräthan-Synthese gewonnenes*) Rohprodukt ($n_D^{20} = 1.5392$) wurde durch wiederholte fraktionierte Destillation gereinigt. Aus den Vorläufen kristallisierten größere Mengen von *1.2.3.4-Tetra-H-hexachlor-butan* (Schmp. 107°) aus. Dann ging XVIII als fast farbloses Öl vom $Sdp._{11}$ 132.5—133°, $n_D^{20} = 1.5423$, über (Lit.[10]: $Sdp._{13.5}$ 137.5, $n_D^{20} = 1.5407$).

$C_4H_3Cl_7$ (299.3) Ber. C 16.05 H 1.01 Cl 82.93 Gef. C 16.11 H 0.76 Cl 82.99

2-H-Pentachlor-butadien-(1.3) (V). — a) *Aus 2-H-Nonachlor-butan:* 73 g XVII in 300 ccm absol. Äther werden unter lebhaftem Rühren mit 20 g *Aluminium*-Spänen und 1.5 g $AlCl_3$ 19 Stdn. zum Sieden erhitzt. Man arbeitet wie üblich auf und destilliert über eine VIGREUX-Kolonne, wobei nach geringem Vorlauf 31 g (64.5 % d. Th.) vom $Sdp._{13}$ 80° konstant übergehen. Bei weiterer 4maliger Destillation ändert sich der Sdp. nicht mehr. $n_D^{20} = 1.5627$, $d_4^{20} = 1.6159$.

C_4HCl_5 (226.3) Ber. C 21.22 H 0.44 Cl 78.33 Gef. C 21.42 H 0.60 Cl 78.06

*) Firma DYNAMIT A. G., Werk Rheinfelden.

b) *Aus 2.3-Di-H-hexachlor-buten-(1):* 13.2 g XX in 500 ccm Alkohol werden unter Schütteln mit 2.8 g *KOH* in 20 ccm Alkohol versetzt. Nach der für IV beschriebenen Aufarbeitung gehen 9 g V bei 79°/11 Torr konstant über; $n_D^{20} = 1.5613$.

c) *Aus 1.2.4-Tri-H-heptachlor-butan:* durch Dehydrochlorierung mit alkohol. *Kalilauge* wie zuvor. Ausbeute 87 % d. Th. vom Sdp.$_{13}$ 80°, $n_D^{20} = 1.5628$.

Reduktion der Polychlor-Verbindungen

Die Reduktion der Polychlor-Verbindungen mit Zn-Staub in Alkohol zum Vinyl-acetylen bzw. Diacetylen sowie die Darstellung und Analyse der Kupfersalze wurde in der früher beschriebenen Weise[2] vorgenommen. Die ILOSVAYsche Lösung muß Chlorid-frei sein.

Man löst 2 g krist. Kupfer(II)-sulfat in 8 ccm 20-proz. Ammoniak, gibt 7.1 g Hydroxylamin-hydrogensulfat hinzu und füllt mit Wasser auf 100 ccm auf. Bei Verwendung von Hydroxylamin-hydrochlorid werden für das Cu:C-Verhältnis keine reproduzierbaren Werte gefunden, da die Niederschläge der Acetylenkupfer-Salze stets Kupferchlorid einschließen. Es empfiehlt sich, nur die in der ILOSVAYschen Lösung innerhalb der ersten 60 Min. erzeugten Niederschläge zu analysieren, da später höherhydrierte Produkte auftreten können.

Tabelle 2 bringt eine Übersicht der an verschiedenen Polychlor-Verbindungen ermittelten Werte.

Tabelle 2. Analysenergebnisse bei verschiedenen Polychlor-Verbindungen

Verbindung	gef. mg CuO	gef. mg CO_2	Verhältnis Cu:C ber.	gef.
I	43.7	48.5	1:2	1:2.01
	30.7	33.4		1:1.97
II	11.5	25.2	1:4	1:3.95
	13.4	29.4		1:3.98
III	21.1	46.7	1:4	1:3.99
	16.0	35.3		1:4.00
V (aus XVII)	34.1	74.8	1:4	1:3.97
	30.1	66.4		1:3.99
V (aus XVIII)	28.2	62.0		1:3.99
	15.7	34.2		1:3.96
V (aus XX)	17.1	36.4		1:3.84
	12.8	27.8		1:3.83
VI	45.4	50.8	1:2	1:2.02
	45.4	50.0		1:1.99
XI	23.5	25.8	1:2	1:1.99
	55.5	61.1		1:1.99
XIV	20.0	44.0	1:4	1:3.99
	16.4	35.6		1:3.93
XV	38.1	43.1	1:2	1:2.05
	50.2	55.2		1:1.99
XVII	15.8	33.7	1:4	1:3.95
	20.3	35.3		1:3.96
XVIII	17.0	23.4	1:4	1:4.00
	13.4	36.2		1:3.99